

jp2001522401/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD  
ACCESSION NUMBER: 1999-550661 [46] WPINDEX  
DOC. NO. NON-CPI: N1999-407460  
DOC. NO. CPI: C1999-160572  
TITLE: Crosslinking sulfonated polymers by contact with a  
crosslinking agent allowing reaction between two  
sulphonyl groups on adjacent chains to give ion exchange  
polymers.  
DERWENT CLASS: A13 A14 A18 A25 A26 A35 A60 A85 A97 E19 E36 E37 J01 J03  
J04 L03 X16 X25  
INVENTOR(S): ARMAND, M; MICHOT, C  
PATENT ASSIGNEE(S): (HYDR-N) HYDRO-QUEBEC; (ARMA-I) ARMAND M; (MICH-I) MICHOT  
C  
COUNTRY COUNT: 21  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
WO 9938897	A1	19990805	(199946)	* FR	42	C08F008-44	
RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE							
W: CA JP US							
CA 2228467	A1	19990730	(200003)	EN		B01J039-18	
EP 973809	A1	20000126	(200010)	FR		C08F008-44	
R: DE FR GB IT							
CA 2236197	A1	19991028	(200014)	EN		C08J005-22	
JP 2001522401	W	20011113	(200204)		32	C08F008-44	<--
US 2002002240	A1	20020103	(200207)			C08F008-00	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 9938897	A1	WO 1999-CA78	19990129
CA 2228467	A1	CA 1998-2228467	19980130
EP 973809	A1	EP 1999-902478	19990129
		WO 1999-CA78	19990129
CA 2236197	A1	CA 1998-2236197	19980428
JP 2001522401	W	JP 1999-538749	19990129
		WO 1999-CA78	19990129
US 2002002240	A1	US 1999-390648	19990907
	Cont of	US 2001-906702	20010718

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
EP 973809	A1 Based on	WO 9938897
JP 2001522401	W Based on	WO 9938897

PRIORITY APPLN. INFO: CA 1998-2236197 19980428; CA 1998-2228467  
19980130

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: B01J039-18; C08F008-00; C08F008-44; C08J005-22

SECONDARY: B01D071-32; B01D071-68; B01D071-82; B01J031-06;  
C08F008-32; C08F008-34; C08F008-36; C08F008-42;  
C08G081-00; C08G085-00; C08J003-24; H01M002-14;  
H01M002-16; H01M004-60; H01M004-90

ADDITIONAL: C07B061-00; C25B013-08

INDEX: C08L027:22

BASIC ABSTRACT:

WO 9938897 A UPAB: 19991110

NOVELTY - Process for crosslinking sulfonated polymers using a crosslinking agent which permits reaction between two sulphonyl groups on adjacent polymer chains.

DETAILED DESCRIPTION - Process for crosslinking sulphonyl groups in a sulfonated polymer in which at least part of the crosslinking bonds carry an ionic charge, comprises contacting the polymer with a crosslinking agent which permits reaction between two sulphonyl groups situated on adjacent polymer chains to form the crosslinking bonds.

USE - The crosslinked polymers are especially useful in the form of membranes, used e.g. in electrochemical cells in which a membrane of the crosslinked polymer is used as solid electrolyte; in fuel cells, cells for electrolysis of water, chlorine-NaOH cells, electrochemical cells of recovery of salts or acid, or ozone-producing cells; for electrodialysis; as separator in electrochemical processes for the preparation of organic or inorganic compounds, as separator between an aqueous phase and an inorganic phase; or as a catalyst in Diels-Alder addition processes, aldol condensations, cationic polymerisation reactions, esterification reactions, and acetal formation reactions.

ADVANTAGE - Polymers can be made giving membranes with a high charge density, high conductivity, low solubility and low tendency to swelling.  
Dwg.0/0

FILE SEGMENT: CPI EPI

FIELD AVAILABILITY: AB; DCN

MANUAL CODES: CPI: A04-A; A04-C; A04-E10D; A04-F11; A05-H07; A05-J06;  
A08-C09; A08-D05; A11-C02; E05-A; E05-B; E05-E02;  
E06-D06; E10-A08; E10-A10D; E10-B03B; E31-B01;  
E31-D01; E31-D03; E33-A01; J01-C03; J03-B03; J03-D;  
J04-X; L03-E01A; L03-E04A  
EPI: X16-C01C; X16-J01A; X25-R01

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-522401  
(P2001-522401A)

(43) 公表日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 8/44		C 0 8 F 8/44	
B 0 1 D 71/32		B 0 1 D 71/32	
71/68		71/68	
71/82	5 0 0	71/82	5 0 0
B 0 1 J 31/06		B 0 1 J 31/06	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-538749  
 (86) (22) 出願日 平成11年1月29日 (1999. 1. 29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年9月29日 (1999. 9. 29)  
 (86) 国際出願番号 P C T / C A 9 9 / 0 0 0 7 8  
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 3 8 8 9 7  
 (87) 国際公開日 平成11年8月5日 (1999. 8. 5)  
 (31) 優先権主張番号 2, 2 2 8, 4 6 7  
 (32) 優先日 平成10年1月30日 (1998. 1. 30)  
 (33) 優先権主張国 カナダ (C A)  
 (31) 優先権主張番号 2, 2 3 6, 1 9 7  
 (32) 優先日 平成10年4月28日 (1998. 4. 28)  
 (33) 優先権主張国 カナダ (C A)

(71) 出願人 ハイドローケベック  
 カナダ国, ケベック エイチ2ゼット 1  
 エー4, モントリオール, プールバード  
 レネールベスクエスト, 75  
 (72) 発明者 ミショット, クリストフ  
 フランス国, エフ-38000 グレノーブル,  
 リュ ニコラス ショリエール, 8  
 (72) 発明者 アルマン, ミシエル  
 カナダ国, ケベック エイチ3ティー 1  
 エヌ2, モントリオール, リュ フェンダ  
 ール, 2965  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋したスルホン化ポリマーおよびその製造法

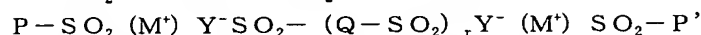
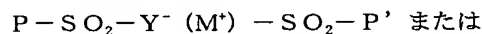
## (57) 【要約】

本発明は、ペルフルオロ化されていてよい、架橋したスルホン化ポリマー、および、その製造法に関する。それが膜の形態に成形されたときに、前記ポリマーは電気化学セルにおいて、クロリン-ナトリウム電気分解プロセスにおいて、有機および無機化合物の電気化学製造におけるセパレータとして、水性相および有機相の間のセパレータとして、または、ディールスアルダー付加、フリーデルクラフト反応、アルドール縮合、カチオン重合、エステル化およびアセタール生成のための触媒として有用である。

## 【特許請求の範囲】

1. スルホン化ポリマーのスルホニル基を架橋するための方法であって、ポリマーと架橋剤とを接触させ、隣接するポリマー鎖と2個のスルホニル基との間の反応を行わせて架橋結合を形成させることを含み、前記架橋結合の少なくとも一部分がイオン電荷を有する方法。

2. 前記架橋結合は、



(式中、PおよびP'は同一であるかまたは異なり、そしてポリマー鎖の一部であり、

YはNまたはCRを含み、RはH、CN、F、 $SO_2R^3$ 、置換もしくは未置換の $C_{1-20}$ アルキルであり、置換もしくは未置換の $C_{1-20}$ アリール、または、置換もしくは未置換の $C_{1-20}$ アルキレンを含み、この置換基は1以上のハロゲンを含み、そして、鎖は1以上の置換基F、 $SO_2R$ 、アザ、オキサ、チアまたはジオキサチアを含み、

$R^3$ はF、置換もしくは未置換の $C_{1-20}$ アルキル、置換もしくは未置換の $C_{1-20}$ アリール、または、置換もしくは未置換の $C_{1-20}$ アルキレンを含み、この置換基は1以上のハロゲンを含み、

$M^+$ は無機もしくは有機カチオンを含み、

Qは二価の基である $C_{1-20}$ アルキル、 $C_{1-20}$ オキサアルキル、 $C_{1-20}$ アザアルキル、 $C_{1-20}$ チアアルキル、 $C_{1-20}$ アリールまたは $C_{1-20}$ アルキルアリールを含み、この各々は1以上のハロゲンにより置換されていてよく、鎖は1以上の置換基オキサ、アザまたはチア

を含み、そして、

rは0または1である)のタイプである、請求項1記載の方法。

3.  $M^+$ はプロトン、金属カチオン、有機金属カチオンまたは有機カチオンを含み、1以上の有機基により置換されていてよく、前記有機基は、

ープロトン、アルキル、アルケニル、オキサアルキル、オキサアルケニル、ア

ザアルキル、アザアルケニル、チアルキル、チアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解可能であってよいシラアルキル、加水分解可能であってよいシラアルケニルであって、各々が直鎖、枝分かれまたは環式であり、そして1～18個の炭素原子を含むもの、

－4～26個の炭素原子を含む脂環式または複素環式脂肪族基であって、窒素、酸素または硫黄のようなヘテロ原子を1以上を含む少なくとも1つの側鎖を含んでよいもの、

－アリール、アリールアルキル、アルキルアリールおよびアルケニルアリールであって、5～26個の炭素原子を有するものであり、芳香核もしくは置換基中に1以上のヘテロ原子を含んでよいもの、を含む、請求項2記載の方法。

4. 前記金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属、稀土類もしくは遷移金属を含み、前記有機金属カチオンはメタロセニウム、アレーンメタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫を含み、そして有機カチオンは $R'' O^+$  (オニウム)、 $NR''^+$  (アンモニウム)、 $R'' C(NHR'')_2^+$  (アミジニウム)、 $C(NHR'')_3^+$  (グアニジニウム)、 $C_5R'' N^+$  (ピリジニウム)、 $C_3R'' N_2^+$  (イミダゾリウム)、 $C_2R'' N_3^+$  (トリアゾリウム)、 $C_3R'' N_2^+$  (イミダゾリニウム)、 $SR''^+$  (スルホニウム)、 $PR''^+$  (ホスホニウム)、 $IR''^+$  (

ヨードニウム)、 $(C_6R'')_3C^+$  (カルボニウム)を含み、 $R''$  は上記の有機基に関して規定した通りであり、そして有機カチオンがHとは異なる $R''$  を少なくとも2個含むときには、これらの基は芳香族であるかまたはそうでない環を形成することができ、最終的にカチオン電荷含有中心を含む、請求項3記載の方法。

5. 二価の基およびスルホン化ポリマーは部分的にまたは完全にフッ素化されている、請求項2記載の方法。

6. 架橋を行う前に脱離基がスルホニル基に結合されている、請求項1記載の方法。

7. 前記脱離基はF、Cl、Br、求電子性複素環N-イミダゾリル、N-ト

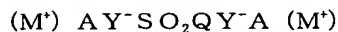
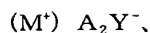
リアゾリル、 $R^2SO_3$ を含み、 $R^2$ はハロゲン化されていてよい有機基であり、前記有機基は、

—プロトン、アルキル、アルケニル、オキサアルキル、オキサアルケニル、アザアルキル、アザアルケニル、チアアルキル、チアアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解可能であってよいシラアルキル、または、加水分解可能であってよいシラアルケニルであって、各々は直鎖、枝分かれまたは環式であり、そして1～18個の炭素原子を含むもの、

—4～26個の炭素原子を含む脂環式またはヘテロ環式脂肪族基であって、窒素、酸素または硫黄のような1以上のヘテロ原子を含む少なくとも1つの側鎖を含んでよいもの、

—アリール、アリールアルキル、アルキルアリールおよびアルケニルアリールであって、5～26個の炭素原子を有するものであり、芳香核もしくは置換基中に1以上のヘテロ原子を含んでよいもの、を含む、請求項6記載の方法。

8. 架橋剤は有機リチウム、有機マグネシウムもしくは有機アルミニウムまたは下記一般式



(式中、Y、QおよびMは上記の通りであり、そしてAはM、 $Si(R')_2$ 、 $Ge(R')_3$ または $Sn(R')_3$ を含み、 $R'$ は $C_{1-18}$ アルキルである)の化合物を含む、請求項2記載の方法。

9. Aはトリアルキルシリル基を含む、請求項8記載の方法。

10. 架橋剤は $Li_3N$ 、 $C_3Al_4$ 、 $[(CH_3)_3Si]_2NLi$  (もしくはNaもしくはK)、 $NH_3+3DABCO$ 、 $CF_3SO_2C[(CH_3)_3Si][Li(TMEDA)]_2$ 、 $(CH_3)_3CNH_2+3TEA$ 、 $NH_2SO_2NH_2+4TEA$ 、 $[[CH_3)_3Si](Li)N]_2SO_2$ 、 $[(TMEDA)(Mg)N]_2SO_2$ 、 $CH_3Li$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $NH_2Li$  (もしくはNaもしくはK)、 $[[Si(CH_3)_3](Li)NSO_2]_2CF_2$ 、 $[Li[Si(CH_3)_3]N$

$\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ 、 $[(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2]$ 、 $[(\text{Li})[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}]$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2+3\text{DABCO}$ 、 $\text{SO}_2$  (イミダゾール) $_2$ 、 $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2+3\text{TEA}$ 、 $(\text{ClSO}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2+3\text{DABCO}$ および $(\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{O}+3\text{DABCO}$ を含む、請求項 8 記載の方法。

11. 架橋されていないポリマーが架橋前に成形される、請求項 1 記載の方法。

12. 架橋されていないポリマーが架橋剤と機械ブレンドされ、プレスされ、そして加熱される、請求項 1 記載の方法。

13. 架橋されていないポリマーが成形され、不活性溶剤中の架橋剤の溶液と接触される、請求項 1 記載の方法。

14. 架橋密度が溶剤中の浸漬時間、溶剤の温度または溶剤中の架橋剤の濃度により制御される、請求項 13 記載の方法。

15. 溶剤は芳香族炭化水素、炭化水素および脂肪族エーテルで、部分的にまたは完全にハロゲン化されているもの、THF、モノー、ジーおよびトリエチレングリコールのアルキルエーテル (グライム)、DMF を含む第三級アルキルアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレアおよびその環状類似体、N-アルキルイミダゾール、テトラアルキルスルファミドおよびそれらの混合物を含む、請求項 13 記載の方法。

16. 架橋されていないポリマーが成形され、そして架橋剤および非架橋性イオノゲン剤と接触され、末端基 $-\text{SO}_3^-(\text{M}')$ または $-(\text{SO}_2\text{YSO}_2\text{R})^-(\text{M}')$  (式中、R は上記に規定の通りの有機基であり、好ましくはハロゲン化されており、特にペルフルオロ化されている) が形成される、請求項 2 記載の方法。

17. 架橋されていないポリマーが成形され、そして架橋剤および非架橋性イオノゲン剤と同時にまたは逐次的に接触される、請求項 16 記載の方法。

18. 前記非架橋性イオノゲン剤は $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-(\text{M}')$ または $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{CR}_f]^{-(\text{M}')}$  (式中、 $\text{M}'$  は上記に規定の通りであり、 $\text{R}_f$  は

本質的にペルフルオロ化され、そして1～12個の炭素原子を含むアルキル、オキサルキル、アザアルキルまたはチアアルキル基である、請求項16記載の方法。

19. 強化剤が架橋前にポリマーに添加される、請求項1記載の方法。

20. 請求項1記載の架橋したポリマーを含む膜が固体電解質として使用される、電気化学セル。

21. フューエルセル、水電気分解器、アルカリークロリドセル、酸もしくは塩電気化学セルまたはオゾン製造セルを含む、請求項20記載のセル。

22.  $M^+$ が水和されたプロトンであり、そして正電極が酸素還元触媒を含む、フューエルセルの要素を形成するものである、請求項21記載のセル。

23. 完全にまたは部分的に架橋したスルホン基を含み、そして架橋結合の少なくとも一部分がイオン電荷を有するスルホン化ポリマー。

24. 架橋結合は、

$P-SO_2-Y^-(M^+)-SO_2-P'$  または

$P-SO_2(M^+)Y^-(SO_2-(Q-SO_2))_rY^-(M^+)SO_2-P'$

(式中、 $P$ 、 $P'$ 、 $Y$ 、 $Q$ 、 $M^+$ および $r$ は請求項2において規定した通りである)のタイプのものである、請求項23記載のポリマー。

25.  $M^+$ はプロトン、金属カチオン、有機金属カチオンまたは有機カチオンを含み、1以上の有機基により置換されていてよく、前記有機基は、

—プロトン、アルキル、アルケニル、オキサルキル、オキサルケニル、アザアルキル、アザアルケニル、チアアルキル、チアアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解可能であってよいシラルキル、加水分解可能であってよいシラルケニルであって、各々が直鎖、枝分かれまたは環式であり、そして1～18個の炭素原子を含むもの、

—4～26個の炭素原子を含む脂環式または複素環式脂肪族基であって、窒素、酸素または硫黄のようなヘテロ原子を1以上を含む

少なくとも1つの側鎖を含んでよいもの、

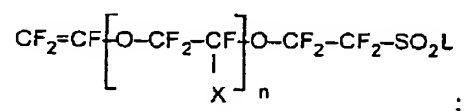


ーアリール、アリールアルキル、アルキルアリールおよびアルケニルアリールであって、5～26個の炭素原子を有するものであり、芳香核もしくは置換基中に1以上のヘテロ原子を含んでよいもの、を含む、請求項24記載の方法。

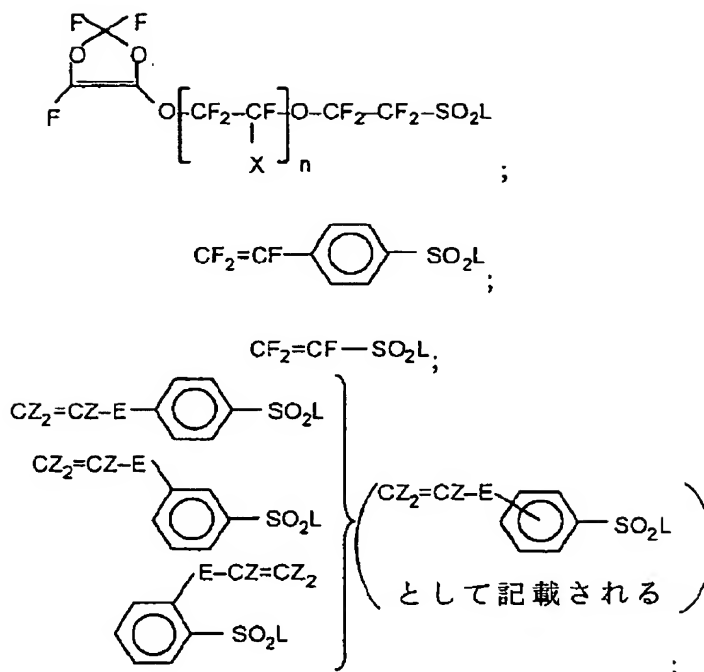
26. 前記金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属、稀土類もしくは遷移金属を含み、前記有機金属カチオンはメタロセニウム、アレーンメタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫を含み、そして有機カチオンは $R''O^+$  (オニウム)、 $NR''^+$  (アンモニウム)、 $R''C(NHR'')_2^+$  (アミジニウム)、 $C(NHR'')_3^+$  (グアニジニウム)、 $C_5R''N^+$  (ピリジニウム)、 $C_3R''N_2^+$  (イミダゾリウム)、 $C_2R''N_3^+$  (トリアゾリウム)、 $C_3R''N_2^+$  (イミダゾリニウム)、 $SR''^+$  (スルホニウム)、 $PR''^+$  (ホスホニウム)、 $IR''^+$  (ヨードニウム)、 $(C_6R'')_3C^+$  (カルボニウム) を含み、 $R''$  は上記の有機基に関して規定した通りであり、そして有機カチオンがHとは異なる $R''$  を少なくとも2個含むときには、これらの基は芳香族であるかまたはそうでない環を形成することができ、最終的にカチオン電荷含有中心を含む、請求項25記載のポリマー。

27. 二価の基およびスルホン化ポリマーは部分的にまたは完全にフッ素化されている、請求項24記載のポリマー。

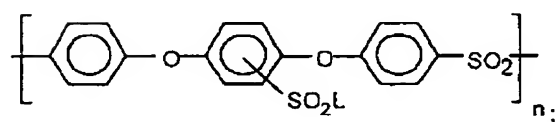
28. 少なくとも次のモノマー



;



または



- (式中、XはF、ClまたはCF<sub>3</sub>であり、  
nは0～10であり、  
Eは存在しないか、O、SまたはSO<sub>2</sub>であり、  
ZはHまたはFであり、  
Lは脱離基である) から誘導された、請求項23記載のポリマー。  
29. 強化剤をさらに含む、請求項23記載のポリマー。  
30. 請求項23記載の架橋したポリマーの使用であって、アルカリクロリド電気分解プロセスにおける使用、有機および無機化合物の電気化学製造におけるセパレータとしての使用、水性相および有機相の間のセパレータとしての使用、または、ディールスアル

ダー付加、フリーデルクラフト反応、アルドール縮合、カチオン重合、エステ

ル化およびアセタール生成のための触媒としての使用。

## 【発明の詳細な説明】

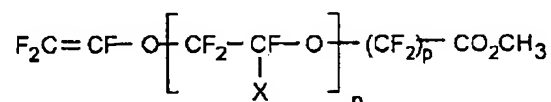
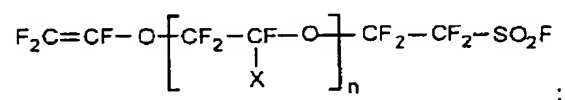
架橋したスルホン化ポリマーおよびその製造法

発明の分野

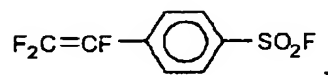
本発明は、カチオンイオン交換樹脂であって、特に膜の形態であり、好ましくは部分的にまたは完全にフッ素化されているもの、その用途、特に、フューエルセル、アルカリクロリドプロセス、電気透析、オゾン製造のような電気化学用途、並びに、有機化学における不均一触媒のような膜に結合したアニオン中心の解離に関連した他の用途に関する。

発明の背景

化学不活性のために、部分的にまたは完全にフッ素化されたイオン交換膜が、通常、水素またはメタノールを消費するアルカリクロリドプロセスまたはフューエルセルのために選択される。このような膜はNafion (商標)、Flemion (商標)、Dow (商標) のような商品名で市販されている。他の同様の膜はW097/25369明細書においてBallard Inc.により提案されており、この明細書はテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルまたはトリフルオロビニルスチレンとのコポリマーを記載している。これらのコポリマーを得るための活性モノマーはスルホネートもしくはカルボキシレートタイプのイオン性基の前駆体である化学官能基を有する。このような前駆体の例は、



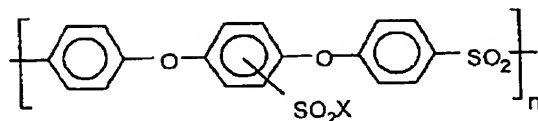
または



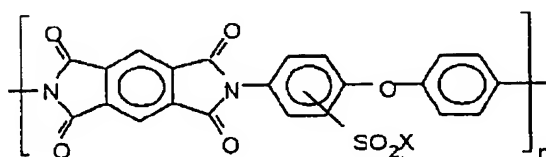
(式中、XはF、ClまたはCF<sub>3</sub>であり、  
nは0～10であり、そして、

p は 1 または 2 である) である。

ポリイミドまたはスルホン化ポリエーテルスルホンタイプの芳香族ポリマー、  
例えば、



または



も考案されている。

一度得られたら、上記の前駆体を含むコポリマーは、例えば、シートの形態に成形され、そして加水分解によりイオンの形態に転化され、スルホネートもしくはカルボキシレートタイプの種を提供する。スルホネートもしくはカルボキシレートアニオンに結合するカチオンは、プロトン、アルカリ金属カチオン ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )、アルカリ土類金属カチオン ( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ )、遷

移金属カチオン ( $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、稀土類金属カチオン ( $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ )、オキソニウム、アンモニウム、ピリジニウム、グアニジニウム、アミジニウム、スルホニウム、ホスホニウムのようなオニウムタイプのカチオンで、これらの有機カチオンは 1 以上の有機基により置換されていてよいもの、メタロセニウム、アレーン-メタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫のような有機金属カチオンを含む。

このような膜は多くの重大な欠点に悩まされる。

A) 膜を形成するコポリマーはイオンの形態において不溶性であるが、膜は良好な寸法安定性を有せず、そして水中または極性溶剤中において有意に膨潤する。これらのコポリマーは特定の混合物の水-アルコール中において高温に加熱し

たときにのみ逆ミセリアを形成し、蒸発後にフィルムを製造することができる。  
しかしながら、固体形態に再生されたこのフィルムは良好な機械特性を有しない。

B) テトラフルオロエチレン (TFE) は取扱が危険な製品である。というのは、その重合は加圧下に行われ、そして、特に酸素の存在下において、制御しえない反応を起こすことがあるからである。コポリマーを形成する2種のモノマーの沸点の相違並びにそれらの極性の相違により、各モノマーの添加速度に対応する統計的コポリマーを得ることが困難である。

C) 鎖における高濃度のイオン基はコポリマーを可溶化させる傾向がある。この現象を防止するために、大きなモル分率のTFEモノマーを添加しおよび／または第二鎖の長さ ( $n > 1$ ) を増加させることにより、イオン基の濃度をある程度低く維持し、結果的に、交換可能なイオン基の濃度は1ミリ当量/グラム未満となる。結果的に、特に膜がフューエルセルにおける使用のために酸性化される

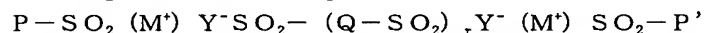
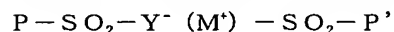
ときに、導電性が比較的に低くそして膜の水分含有量に非常に感受性である。

D) 膜を通過するメタノールおよび酸素の透過性が高い。というのは、ポリマーのペルフルオロカーボン化部分により、これらの分子種の拡散が容易になるからであり、それらは、主としてメタノールフューエルセルにおいて、反対側の電極において化学反応しそしてファラデー効率の損失を生じる。

スルホン化ポリイミドまたはスルホン化ポリエーテルスルホンのような非フッ素化系は同一の欠点を有する。というのは、電荷密度、その為に導電率と、溶解度もしくは過度の膨潤との間で妥協しなければならないからである。

#### 発明の要旨

本発明は、スルホニル基の一部または全部が架橋している前記スルホニル基を含み、架橋結合の少なくとも一部分がイオン電荷を有する、スルホン化ポリマーに関する。より詳細には、架橋結合は次のタイプのものである。



(式中、PおよびP' は同一であるかまたは異なり、そしてポリマー鎖の一部で

あり、

YはNまたはCRを含み、RはH、CN、F、 $\text{SO}_2\text{R}^3$ 、置換されているかまたは未置換の $\text{C}_{1-20}$ アルキル、置換されているかまたは未置換の $\text{C}_{1-20}$ アリール、置換されているかまたは未置換の $\text{C}_{1-20}$ アルキレンを含み、その置換基は1以上のハロゲンを含み、そして、前記鎖は1以上の置換基のF、 $\text{SO}_2\text{R}$ 、アザ、オキサ、チ

アまたはジオキサチアを含み、

$\text{R}^3$ はF、置換されているかまたは未置換の $\text{C}_{1-20}$ アルキル、置換されているかまたは未置換の $\text{C}_{1-20}$ アリール、または、置換されているかまたは未置換の $\text{C}_{1-20}$ アルキレンを含み、その置換基は1以上のハロゲンを含み、

$\text{M}^*$ は無機もしくは有機カチオンを含み、

Qは二価の基である $\text{C}_{1-20}$ アルキル、 $\text{C}_{1-20}$ オキサアルキル、 $\text{C}_{1-20}$ アザアルキル、 $\text{C}_{1-20}$ チアルキル、 $\text{C}_{1-20}$ アリールまたは $\text{C}_{1-20}$ アルキルアリールを含み、これらの各々は1以上のハロゲンにより置換されていてよく、そして前記鎖は1以上の置換基のオキサ、アザまたはチアを含み、そして、

rは0または1である)。

好ましい態様において、 $\text{M}^*$ はプロトン、金属カチオン、有機金属カチオンまたは有機カチオンを含み、最後の2つのカチオンは1以上の有機基により置換されていてよく、この有機基は、

—プロトン、アルキル、アルケニル、オキサアルキル、オキサアルケニル、アザアルキル、アザアルケニル、チアルキル、チアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解性であってよいシラアルキル、加水分解性であってよいシラアルケニルで、その各々は直鎖であるか、枝分かれであるかまたは環式であり、そして1～18個の炭素原子を含むもの、

—脂環式基または複素環式脂肪族基であって、窒素、酸素または硫黄のような1以上のヘテロ原子を含む少なくとも1つの側鎖を含んでいてよい4～26個の炭素原子を含むもの、

—アリール、アリールアルキル、アルキルアリールおよびアルケニルアリール

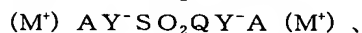
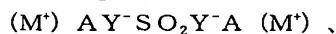
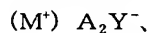
であって、5～26個の炭素原子であり、芳香核または置換基中に1以上のヘテロ原子を含んでいてよいもの、

を含む。

金属は好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、稀土類金属または遷移金属を含み、有機金属カチオンは、メタロセニウム、アレーン-メタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫を含み、そして有機カチオンは $R''O^+$  (オニウム)、 $NR''^+$  (アンモニウム)、 $R''C(NHR'')_2^+$  (アミジニウム)、 $C(NHR'')_3^+$  (グアニジニウム)、 $C_5R''N^+$  (ピリジニウム)、 $C_3R''N_2^+$  (イミダゾリウム)、 $C_2R''N_3^+$  (トリアゾリウム)、 $C_3R''N_2^+$  (イミダゾリニウム)、 $SR''^+$  (スルホニウム)、 $PR''^+$  (ホスホニウム)、 $IR''^+$  (ヨードニウム)、 $(C_6R'')_3C^+$  (カルボニウム) (式中、 $R''$  は上記に規定した通りの有機基として定義され、そして有機カチオンがH以外の少なくとも2つの $R''$  基を含むときには、これらの基は一緒に芳香族であるかまたは芳香族でない環を形成し、最終的にカチオン電荷を有する中心を含むことができる) を含む。

さらに好ましい態様において、二価の基Qおよびスルホン化ポリマーは部分的にまたは完全にフッ素化されている。

本発明はスルホン化ポリマーのスルホン基を架橋するための方法をさらに含み、架橋結合の少なくとも一部分はイオン電荷を有し、この方法はポリマーと架橋剤とを混合し、隣接するポリマー鎖からの2つのスルホン基の間で反応させ、前記架橋結合を形成させることを含む。好ましい架橋剤は、下記式、



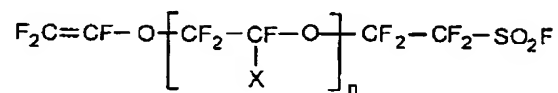
(式中、Y、QおよびMは上記に規定した通りであり、Aは $Si(R')_3$ 、 $Ge(R')_3$ または $Sn(R')_3$ を含み、 $R'$  はC

1-18 アルキルである) を有するものである。



## 発明の詳細な説明

過フッ素化ポリマーは、フッ素化物イオンが容易に脱離しそして過フッ素化鎖が立体障害となるので、非フッ素化ポリマーのために用いられている従来の技術によっては、通常に架橋されえないことはよく知られている。しかしながら、本発明は、架橋、即ち、隣接するポリマー鎖に結合したスルホン基の間の結合を形成させるための新規の一般技術を記載し、前記ポリマーとしては過フッ素化骨格を有するポリマーであって、例えば、モノマー (I)

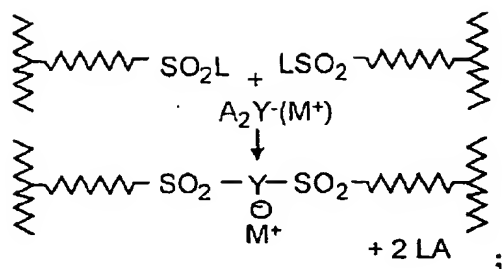


I

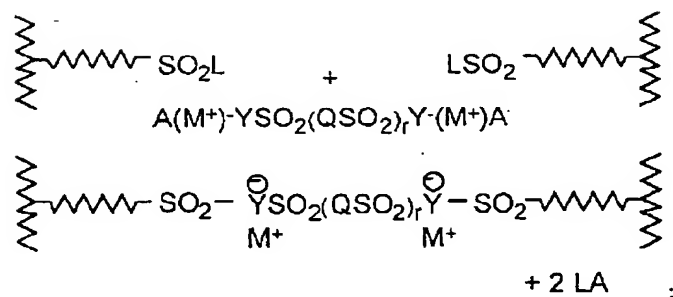
から誘導されたポリマーおよびそのコポリマーを含む。

ポリマーは非イオン性ポリマー前駆体の形態のときであるが、所望の形状に成形された後に、架橋を有利に行うことができる。それ故、その結果として向上した機械耐性を有する材料となる。本発明は、フューエルセル、水電気分解器、アルカリクロリドプロセス、電気合成、水処理およびオゾン製造における使用のための膜または中空繊維（以下において「膜」）の形態の架橋ポリマーの成形にも関する。架橋技術により導入されるイオン性基が強い解離性であり、そしてポリマー鎖が不溶性であることによる、特定の化学反応のための触媒としての架橋ポリマーの使用も本発明の一部である。

安定な架橋の形成は隣接するポリマー鎖からの 2 つの  $\text{SO}_2\text{Y}$  基の間の反応により行われる。反応は架橋剤により開始され、そして次の形の誘導体を生成する。



または



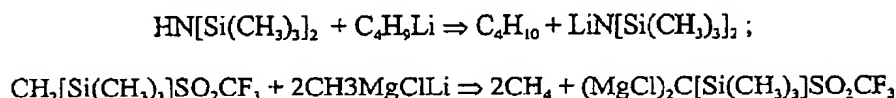
(式中、 $r$ 、 $M$ 、 $Y$ および $Q$ は上記に規定した通りであり、  
 $-A$ は $M$ 、 $\text{Si}(\text{R}')_3$ 、 $\text{Ge}(\text{R}')_3$ または $\text{Sn}(\text{R}')_3$ を含み、 $\text{R}'$ は $\text{C}_{1-18}$ アルキルであり、  
 $-L$ は脱離基、例えば、ハロゲン( $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ )、求電子性の複素環式の $N$ -イミダゾリルまたは $N$ -トリアゾリル、 $\text{R}^2\text{SO}_3$ を含み、 $\text{R}^2$ は上記に規定した通りの有機基である)。

カチオン $\text{M}^+$ は、それ自体が、溶媒和しまたは錯体化して、その溶解度および/または反応性を増加することができる。例えば、もし $M$ がプロトンであるならば、それは、強い求核性を有する第三級塩基、例えば、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンのおかげにより錯体化されるか、プロトンと $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ とに容易に分離するターシオブチル基の形態になることができる。もし $M$ が金属イオンで

あるときには、オリゴエチレングリコールのジアルキルエーテルまたはメチル化されたオリゴエチレンジアミンにより溶媒和されることができる。

または、架橋剤 $\text{A}_2\text{Y}^-(\text{M}^+)$ は、次の通りに、強塩基、例えば、有機金属も

しくは金属ジアルキルアミン、例えば、ジイソプロピルアミドーリチウムの存在下にY基に結合した脱離性プロトン上で反応して生成されることができる。

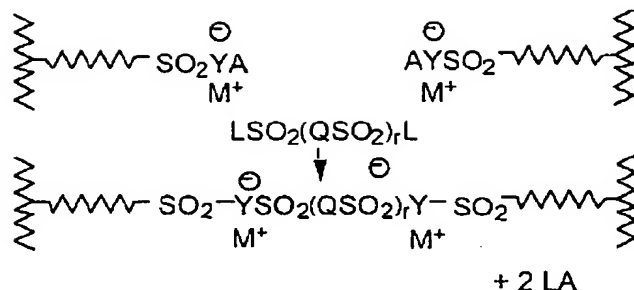


好ましい有機金属架橋剤は、Y=C Rであるときに炭素源である有機リチウム、有機マグネシウムまたは有機アルミニウムを含み、Y=Nであるときに窒素源としてアミドおよび金属窒化物を含む。

本発明の利点は、ポリマーのスルホニル基に結合しそして隣接するポリマー鎖の橋かけとして使用される負に帯電した種を提供することである。スルホニルイミド基およびジ-しくはトリスルホニルメタン基が殆どの媒体中において強電解質であることがよく知られており、それ故、架橋反応が、機械特性を改良することに加えて、導電性に悪影響を与えない。実際、これはしばしば増加される。

次の化合物はLがポリマー鎖上にあるときに好ましい架橋性イオノゲン剤、即ち、イオン性基発生剤である： $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{C}_3\text{Al}_4$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ （またはNaもしくはK）、 $\text{NH}_3 + 3\text{DABCO}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{Li}(\text{TMEDA})]_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 + 3\text{TEA}$ 、 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2 + 4\text{TEA}$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}](\text{Li})\text{N}]_2\text{SO}_2$ 、 $[(\text{TMEDA})(\text{Mg})\text{N}]_2\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 $\text{NH}_2\text{Li}$ （またはNaもしくはK）、 $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{Li})\text{NSO}_2]_2\text{CF}_2$ 、 $[\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{NSO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ 、 $[(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2]$  および  $[\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{NSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ （式中、TEAはトリエチルアミンであり、TMEDAはN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンであり、そしてDABCOは1, 4-ジアザビスクロ- [2, 2, 2, ]-オクタンである）。

または、架橋反応はポリマーの前駆体上にすでにY基が存在しているときに、例えば、置換アミドの場合に行われることができる。このような場合に、一般スキームは次の通りである。



次の化合物はLが試薬上にあるときに好ましいイオノゲン架橋剤の例である：  
 $\text{SO}_2\text{I}_2 + 3 \text{DABCO}$ 、 $\text{SO}_2$ （イミダゾール） $_2$ 、 $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2 + 3 \text{T}$   
 $\text{EA}$ 、 $(\text{ClSO}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2 + 3 \text{DABCO}$ および $(\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_1)_2$   
 $\text{O} + 3 \text{DABCO}$ 。

架橋反応はスルホン基の全てまたはその一部が用いられることができる。これらの架橋剤は当業者によく知られている種々の技術により添加されまたは使用されてよい。有利には、ポリマーは架橋の前に所望の形状、例えば、膜または中空繊維の形に成形され、そ

してその材料がカップリング反応を起こさせる1種以上の溶剤中の架橋剤の溶液に浸漬されまたはそれにより被覆される。好ましい溶剤はポリハロカーボン、テトラヒドロフラン（THF）、グライム、第三級アルキルアミド、例えば、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレアおよびその環式類似体、N-アルキルイミダゾールおよびテトラアルキルスルファミドである。所望の架橋度は種々のファクター、例えば、架橋剤を含有する溶剤中への浸漬時間、溶剤の温度、溶剤中の架橋剤の濃度またはそれらの組み合わせにより制御できる。好ましくは、これらのパラメータは数秒間～約10時間の比較的短い時間内に所望の性質を生じるように調節され、そして温度は通常の溶剤に適合するように $-10^\circ\text{C}$ ～ $250^\circ\text{C}$ で選択される。比較の目的で、Nafion（商標）膜の加水分解は通常の厚さで24時間より長時間で起こる。

または、成形されるポリマーのラテックスは、好ましくは溶剤でない流体、例えば、通常の炭化水素またはフッ素化炭化水素の存在下に、固体の架橋剤と混合され、そしてその混合物はヒートプレスされまたはカレンダー加工される。この

技術は薄い膜に有利に応用することができ、そして膜の均一性がより低くなる可能性があるが、高い生産性を提供する。有機または無機の充填剤、例えば、粉末、織物であるか織物でない繊維またはストランドのような補強剤は構造を強化するために架橋反応の前にポリマーに添加されてよい。外部流体との交換表面を増加すること（触媒的な目的で）が必要ならば、多孔性を付与する薬剤も添加されてよい。

もし、ポリマー鎖を橋かけするために一部のみの結合が要求されるならば、残りの $\text{SO}_2\text{Y}$ 基は、アルカリ加水分解によりスルホネートの形に従来のように加水分解されることができる。または、好ましい態様において、スルホネート基 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ および非架橋

基 $-\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}_f^-\text{M}^+$ または $-\text{SO}_2\text{C}(\text{R})\text{SO}_2\text{R}_f^-\text{M}^+$ （式中、 $\text{R}_f$ は好ましくはハロゲン化され、特にフッ素化されている有機基を含む）は、架橋反応と同一の条件下において、 $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$ 、 $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{R}_f]$  または $\text{Y}$ の代わりに $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{R})\text{SO}_2\text{R}_f]$  のような非架橋性イオノゲン剤または $-\text{NSO}_2\text{R}_f$ もしくは $\text{C}(\text{R})\text{SO}_2\text{R}_f$ 基を導入することができる他の薬剤から得ることができる。膜は、順番に、架橋剤、次に非架橋性イオノゲン剤により処理されることが有利でありうる。または、架橋剤および非架橋性イオノゲン剤は溶剤中において予め決められた濃度で混合されそして溶解され、それにより、同時に反応することができる。

本発明の方法により得られる架橋したポリマーは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ または $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ のような揮発性である反応二次生成物から容易に分離されうる。または、架橋したポリマーは、このポリマーが不溶性である水または有機溶剤のような適切な溶剤で洗浄されてよい。さらに、当業者によく知られている従来技術、例えば、イオン交換または電気泳動は、架橋反応により得られたおよび／または非架橋性イオノゲン剤からのカチオン $\text{M}^+$ を、最終用途のために所望のカチオンに変えるために使用されてよい。

次の例は本発明を例示するために提供され、そしてその範囲を制限するものと解釈されるべきでない。

## 例1

粉末形態の15gのポリエーテルスルホンを、75mlの1, 2-ジクロエタン中の11gのクロスルホン酸によりスルホン化する。スルホン基の濃度は1つの芳香核当たり0.47単位の $\text{SO}_3\text{H}$ に達する。 $\text{SO}_3\text{H}$ 基を、DMF中の過剰のクロロジメチルアミニウムクロリドを添加することにより $\text{SO}_2\text{Cl}$ 基に転化する。

粉末の形態のポリマーをろ過し、無水アセトニトリルで洗浄し、そして真空下に乾燥する。無水雰囲気下に、クロスルホン化形態のポリマーを、150℃でプレスしそしてカレンダー加工することによりフィルムに成形する。50ミクロンの厚さのフィルムを4cm四方の正方形に切断し、そして50mlのジメチルエチレンウレア (DMEU) 中の0.6gのヘキサメチルジシラザンリチウム化誘導体 $\text{Li}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]$ の溶液中に浸漬させる。このポリマーをこれらの条件下に110℃で1時間、乾燥アルゴン雰囲気下に処理する。膜を反応媒体から取り出し、THFによりリンスし、そして50mlの1, 2-ジメトキシエタン中の過剰量のリチウムトリメチルシラノエート(1g)をアルゴン雰囲気下に25℃で24時間処理する。膜を蒸留水で数回リンスし、そして金属イオンを、水中の共沸濃度(即ち、20.2重量%)で塩化水素酸溶液によりソックレー抽出器でプロトンと交換する。このようにして得られた膜は25℃および95%相対湿度において $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ を超える導電率を有する。スルホン基の24%はイミジド橋かけの形成にかかわり、そして膜は、水、メタノール、エタノール、アセトニトリルおよびプロピレンカーボネートを含む、試験した種々の溶剤中において知覚されうる寸法変化を示さない。

## 例2

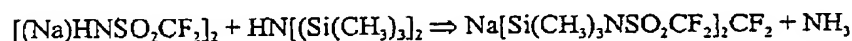
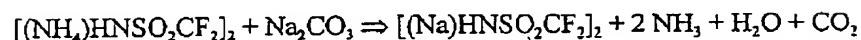
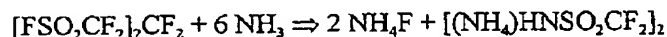
175 $\mu\text{m}$ の厚さで、リチウム塩の形のNafion 117(商標)の市販膜を乾燥し、そして4cm $\times$ 10cmのスライスに切断する。スパイラル状に巻き上げた膜を、50mlのTHF中の2gの硫黄ジメチルアミノトリフルオリド $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_3$ により還流下に処理し、その後、リンスする。今や $\text{SO}_2\text{F}$ の形でスルホネート基を含むポリマーを20mlの無水ジグリム中の60mgのヘキサメチ

ルジシラザンナトリウム塩の溶液中に浸漬し、そしてアルゴン

下に還流する。3時間後に、膜を反応媒体から取り出し、THFによりリンスし、そして同溶剤中の500mgのナトリウムトリメチルシラノエートの溶液により処理する。48時間後に、膜を水およびエタノールにより洗浄し、そして60℃で水中の2Mの硝酸溶液中に数回逐次的に浸漬することにより、ヒドロニウム塩の形に転化させる。高解像固体NMRは膜中のスルホン基の32%がスルホンイミドの形であり、そして78%がスルホネートの形であることを示す。水またはメタノール中に浸漬したときのこれらの溶剤の存在下における膜の体積の増加は、沸点におけるものを含めて、10%未満である。

### 例 3

35モル%のスルホン化モノマーを含む、ペルフルオロビニルオキシエタンスルホンフルオリド中のテトラフルオロエチレンのコポリマーを20ミクロンの厚さのフィルムを形成するようにヒートカレンダー加工する。化合物  $[\text{Na}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2]$  を次の反応シーケンスによりヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリドから調製する。



ポリプロピレンワイヤーメッシュにより分離された、この膜の10cm×10cmの10個の正方形セクションをガラスレシピエント中に浸漬し、そして50mlのジグライム中の600mgのスルファミドの二ナトリウム化誘導体の溶液によりカバーする。この混合物を125℃でアルゴン下に24時間加熱する。その後、膜を5

0mlのメタノール中の1gの水酸化リチウムLiOHの溶液中に浸漬し、そして残りのSO<sub>2</sub>F官能基のスルホネート基への加水分解を50℃で4時間続ける。架橋した膜を脱イオン水で洗浄し、そして2Mの硝酸によりナトリウムイオン

をプロトンに交換する。この膜を脱イオン水リンスの後に空気下に維持する。

化合物  $[\text{F SO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ 、 $[\text{F SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$  および  $[\text{C I SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$  は橋かけ剤の前駆体としてのヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリドに同様に置換されうる。

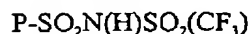
#### 例 4

例 3 のテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルオキシスルホンフルオリドとのコポリマーの  $20\ \mu\text{m}$  の膜を、 $50\ \text{ml}$  のジグライム中の  $800\ \text{mg}$  の例 3 のスルファミド二ナトリウム化誘導体および  $400\ \text{mg}$  のナトリウムトリメチルシラノエートの溶液中において処理する。この混合物をアルゴン下に  $125^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱する。この膜を取り出し、そして脱イオン水により洗浄し、そして例 3 に記載した通りにプロトンにより交換する。

#### 例 5

例 3 の 35 モル%のスルホン化モノマーのペルフルオロビニルオキシエタンスルホンフルオリドとテトラフルオロエチレンとのコポリマーを例 3 の条件下に橋かけ剤  $[\text{Na}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2]$  中に浸漬することにより同様に架橋させる。このように架橋しそして残存基  $-\text{SO}_2\text{F}$  を含む膜をジグライム中の  $3\ \text{g}$  の式  $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$  のトリフルオロメタンスルホンアミド誘導体のナトリウム塩により  $110^\circ\text{C}$  で処理する。この膜をリンスし、そしてナトリウムイオンを  $2\ \text{M}$  の硝酸によりプロトンにより交換する。膜の全てのスルホネート官能基は

橋かけであるかまたは遊離であるスルホンアミド基の形である。



(式中、P はポリマー鎖を表す)。

#### 例 6

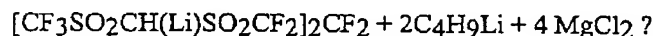
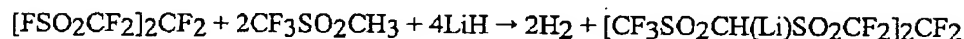
例 3 において用意したのと同様であり、そして 35% スルホン化モノマーを含むペルフルオロビニルオキシエタンスルホンフルオリドとテトラフルオロエチ



レンとのコポリマーを熱い間に 2 ミクロン未満の粒径で 45% の体積分率の塩化ナトリウムの粉末と混合し、その後、約 25 ミクロンの直径の粒径に顆粒化する。5 g のこの複合材コポリマーを、30 ml のジグライム中の 2 g のヘキサメチルジシラサンのナトリウム化誘導体により 125℃ で 3 時間処理し、そして残存の  $\text{SO}_2\text{F}$  官能基をジグライム中の式  $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$  のトリフルオロメタンスルホンアミドのナトリウム塩と 125℃ で反応させる。水により洗浄し、そして気泡形成剤（即ち、除去後に孔を形成する）として作用する塩化ナトリウムを除去した後に、ポリマーはイオン性サイトに急速にアクセスすることができる高い比表面積を有する顆粒の形になる。

#### 例 7

化合物  $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{MgCl})_2\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$  を次の反応シーケンスによりヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリドから調製する。



反応シーケンスはジエチレングリコールジブチルエーテル (Ferro, USA) 中で同一のレシピエント（「ワンポット」合成）で行う。例 3 のコポリマーから調製した 20 ミクロンの厚さおよび 10 cm × 10 cm のサイズの膜を、30 ml の無水のジエチレングリコールジブチルエーテル中の 200 mg のテトラスルホンのクロロマグネシウム四塩の溶液中に浸漬する。反応を脱酸素された窒素下に 110℃ で 6 時間行う。膜を反応媒体から取り出し、THF でリンスし、そして残存の  $\text{SO}_2\text{F}$  基の加水分解をリチウムトリメチルシラノエートにより上記の通りに行う。膜を洗浄し、そして例 3 に記載したのと同じ条件でプロトンにより交換する。化合物  $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ 、 $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$  および  $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$  は橋かけ剤の前駆体としてヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリドに同様に置換される。

#### 例 8

4-トリフルオロビニル-ベンゼンスルホンフルオリドのポリマーはジメチルホルムアミド中においてベンゾイルペルオキシドによるラジカル開始により調製される。このポリマーをエーテル中に沈殿させる。シクロペンタノン中のこのポリマーの12%の溶液を広げ、そして溶剤を乾燥空気下に乾燥する。得られたポリマーフィルムは24ミクロンの厚さを有する。100cm<sup>2</sup>のこの膜を10mlの混合物である $\alpha$ -キシレン/ジグライム(50:50v/v)中の200mgのヘキサメチルジシラザンのナトリウム塩と100mgのナトリウムトリメチルシラノエートの混合物中に浸漬する。この反応媒体を80℃に10時間維持し、そして反応の副生成物をTHF、メタノールおよび水の逐次的な洗浄により除去する。リチウムのプロトンによるイオン交換により、95%の相対湿度で10<sup>-2</sup>S cm<sup>-1</sup>を超える導電率を有する材料が得られる。

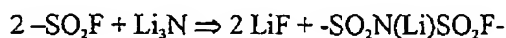
#### 例9

例7のポリ(4-トリフルオロビニル-ベンゼンスルホンフルオリド)を溶液の形でポリプロピレン支持体状に広げ、35ミクロンの厚さのフィルムを形成し、次に、1メートル×10cmの膜に切断する。ステンレススチールワイヤーメッシュを用いてスパイラル状に巻き上げたこの膜は膜の全ての表面がアクセス可能である。このアセンブリーを100ml反応器に入れ、それに、ジオキサン中0.5Mアンモニア2mlの溶液および80mlのジメトキシエタン中700mgのDABCO(1,4-ジアザビスクロ-〔2,2,2〕-オクタンを添加する。反応器を閉じ、そして115℃で4時間、自己発生圧力下に保持する。冷却し、そして周囲圧力に回復した後に、膜を反応媒体から分離し、そして残存のSO<sub>2</sub>F基の加水分解をエタノール-水混合物(80:20v/v)中の5gのカセイソーダの溶液により行う。プロトン交換を例8の条件と同一の条件にて行う。

#### 例10

粉末の形(サブミクロン径)の300mgの窒化リチウム中での乳化重合によりラテックスの形で得られる、28%のスルホネートモノマーを含む、ペルフルオロビニルオキシエタンスルホンクロリドとテトラフルオロエチレンとのコポ

リマー 10 g を 50 ml の Fluorinert FC-75 (商標) (3M, USA) 中においてブレンダー中で分散させる。この懸濁液を 25 ミクロンの厚さのステンレススチールシート上に広げ、そして溶剤を蒸発させて 30 ミクロンの厚さのフィルムを形成させ、次に、さらなるステンレススチールシートによりカバーする。このフッ素化ポリマーを  $100 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  および  $150^\circ\text{C}$  での 1 時間のヒートプレスにより架橋させる。— $\text{SO}_2\text{F}$  基の間の架橋反応または橋かけは次の式により行われる。



シートの分離後に、残存の  $\text{SO}_2\text{F}$  基を水酸化リチウムの水溶液により加水分解し、そして架橋反応または  $\text{SO}_2\text{F}$  基の加水分解による副生成物であるフッ化リチウムを水による数回の洗浄により除去する。膜を 2 M の硝酸中に  $60^\circ\text{C}$  で数回浸漬することによりプロトンにより交換する。

スルホン橋かけを得るために、窒化リチウムを炭化アルミニウム (10 g のために 240 mg) で置き換えることにより同一の架橋法を応用することができる。

#### 例 11

例 3 と同様のテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルオキシエタンスルホンフルオリドのコポリマーの膜を、ジオキサン中の 0.5 M アンモニア溶液中に浸漬し、そして 48 時間反応させる。 $\text{SO}_2\text{F}$  基は  $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{NH}_4)$  基に転化し、それからスルホンアミドを塩化水素酸溶液による処理により得て、そしてリンスする。10% 炭酸ナトリウム溶液中への浸漬、次に、脱イオン水によるリンスによりナトリウム塩を得る。このポリマーを真空下に乾燥し、そして  $100 \text{ cm}^2$  の膜をアセトニトリル中のヘキサメチルジシラザン溶液中に浸漬し、そして 48 時間還流する。反応媒体から分離し、そして乾燥した後に、100 ml のアセトニトリルおよび 300 mg のヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリド  $[\text{F}\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$  を含む反応器に膜を入れ、そして反応器を閉じて  $110^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱する。冷却後に、膜を取り出し、そして残存する  $\text{SO}_2\text{F}$  基を還流下に水-アルコール (50 : 50 v/v) の混合物中のカ

セイソーダ溶液により加水分解する。上記の例と同様に、2 Mの硝酸によりナトリウムイオンをプロ

トンに交換する。

別法として、スルホンアミド基 $-SO_2NH_2$ をジブチルマグネシウムで処理し、膜を無水THF中でリンスし、そして室温で $[FSO_2CF_2]_2CF_2$ の溶液中に入れる。両方の方法において、化合物 $[FSO_2CF_2]_2O$ 、 $[FSO_2CF_2CF_2]_2O$ および $[ClSO_2CF_2CF_2]CF_2$ はヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリドに置換されうる。

#### 例12

例3により得られた膜から実験用フューエルセルを製造する。軽質アルコール混合物中のNafion 117 (商標) のコロイド溶液中の白金化された炭素の分散体 (5 % w/w) からセリグラフィー技術により、炭素担体上の白金のナノメートル分散体 (Degussa) を膜の各面に適用する。このシステムを130℃で処理し、Nafion (商標) 粒子の凝集を確保する。電流コレクターは溝付きグラファイトプレートから製造されており、気体の分散を確保している。実験用セルは周囲圧力における水素および酸素のフィードにより試験する。開回路の電圧は1.2 Vであり、そしてこのアセンブリーで測定される電流-電圧曲線は0.65 Vの電圧で500 mA/cm<sup>2</sup>が得られることを示す。負電極において白金を白金-ルテニウムの50:50の合金により置き換えることにより、0.6 V電圧で150 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、燃料としてメタノールを使用することが可能である。これらの条件におけるメタノールの透過率は5 マイクロモル/cm<sup>2</sup>・s未満である。

#### 例13

$-SO_2F$  前駆体の形の例9により得られた膜から実験フューエルを製造する。例11の白金化炭素電極を、1, 2-ジクロロエタン中のポリ (トリフルオロメチルスチレンスルホン) フルオリド

の溶液中のこの材料の懸濁液のセリグラフィー技術により、膜の各面に適用する

。完成したシステムの $-SO_2F$ 官能基の架橋を、 $\alpha$ -キシレン/ジグリム（50/50 v/v）の混合物 10 ml 中のナトリウムトリメチルシラノエートおよびヘキサメチルジシラザンの二ナトリウム誘導体の混合物を反応させることにより、例 7 と同様に行う。架橋の後に、膜および電極バインダーの $Na^+$ イオンを濃塩酸でプロトンにより交換し、そしてリンスする。このアセンブリーを用いる実験用フューエルセルは例 12 に記載したセルについて得られる性能と同様の性能を有する。

#### 例 14

塩化ナトリウムの電気分解を例 3 により製造した膜により分離した 2 つのコンパートメントを有するセルにおいて行う。アノードは DSA（「寸法安定電極」）タイプであり、そして膜と接触した酸化ルテニウム $RuO_2$ の層によりコーティングされたチタンからできており、カソードはニッケルからできている。2 A/cm<sup>2</sup>のオームドロップは 0.4 V であり、そして膜を通した $OH^-$ イオンの透過率は 8.5 マイクロモル/cm $\cdot$ s 未満である。

#### 例 15

例 4 により製造された膜を用いて、二酸化鉛アノード上での水の電気分解によりオゾンを生産する。カソードは白金のグリッドであり、両方の電極は膜上にメッキされており、カソード側は水中に浸漬されている。オゾンファラデーイールドは 4.5 V 下において 20% である。

#### 例 16

例 5 において製造した多孔質イオン交換樹脂を化学反応触媒として用いる。真空下に脱水した後に活性プロトン形態で、樹脂はフリーデルクラフト反応、エステル化、アセタール化等を触媒する。ア

ニソールと無水酢酸の等モル混合物に、酸性状態の 3 重量%の樹脂を添加する。

4-メトキシアセトフェノンの生成反応は室温において 45 分以内に完了する。

遷移イオンおよび希土類金属、特に $La^3+$ および $Y^3+$ のプロトン交換はフリーデルクラフト反応およびクロスアルドール化のための触媒を提供する。

シクロペンタジエンおよびビニルメチルケトン（30 cc のジクロロメタン中

10ミリモル)の等モル混合物に、60℃で真空下に乾燥した、Y<sup>13</sup>の形態の5重量%の樹脂を添加する。ディールスアルダー縮合化合物の生成反応は25℃で30分で完了し、エンド/エグゾ比(endo/exo ratio)は90:10付近である。

両方の場合に、触媒は単純なる過により除去され、そして再使用可能である。

本発明は特定の態様に関して記載してきたが、さらなる変更を行うことができることは理解されるであろう。そして本願は、一般に本発明の原理に従う本発明のあらゆる変更、使用または応用を、本発明の属する技術分野における既知もしくは慣用の技術に入り、ここまで示してきた必須要件的特徴に適用されそして添付の請求の範囲に従う本記載から離れたものを含めて網羅することが意図される。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CA 99/00078

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F8/44 C08G81/00 C08G85/00 C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 17423 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 15 October 1992 see claims 1-15	1-30
Y	WO 97 09373 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 13 March 1997 see page 3, line 22 - page 4, line 34 see page 6, line 22 - line 35; claims 1-24	1-30
Y	FR 2 749 311 A (DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT FÜR LUFT UND RAUMFAHRT) 5 December 1997 see page 5, line 19 - page 7, line 13; claims 1-8	1-30
Y	WO 95 15351 A (NORTH WEST WATER GROUP PLC) 8 June 1995 see claims 1-38	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in contact with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 1999

Date of mailing of the international search report

27/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5618 Patentplan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CA 99/00078

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 38754 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 5 December 1996 see claims 1-10 -----	1
A	EP 0 064 838 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 17 November 1982 see page 6, line 8 - page 8; claims 1-18 -----	1
A	EP 0 275 991 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 27 July 1988 see claims 1-18 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/CA 99/00078

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9217423 A	15-10-1992	US 5256181 A	26-10-1993
		EP 0576469 A	05-01-1994
		NO 933439 A	26-11-1993
WO 9709373 A	13-03-1997	US 5746954 A	05-05-1998
		CA 2231142 A	13-03-1997
		CN 1199409 A	18-11-1998
		EP 0874873 A	04-11-1998
		NO 981006 A	06-05-1998
FR 2749311 A	05-12-1997	DE 19622337 C	12-03-1998
WO 9515351 A	08-06-1995	AT 165380 T	15-05-1998
		AU 683516 B	13-11-1997
		AU 1116395 A	19-06-1995
		CA 2177965 A	08-06-1995
		DE 69409828 D	28-05-1998
		EP 0731820 A	18-09-1996
		JP 9505849 T	10-06-1997
		US 5693740 A	02-12-1997
WO 9638754 A	05-12-1996	US 5609943 A	11-03-1997
		EP 0829031 A	18-03-1998
EP 64838 A	17-11-1982	AU 8310982 A	04-11-1982
		BR 8202397 A	12-04-1983
		JP 57185995 A	16-11-1982
		ZA 8202934 A	28-12-1983
EP 275991 A	27-07-1988	JP 63179963 A	23-07-1988
		JP 2570721 B	16-01-1997
		JP 63205357 A	24-08-1988
		JP 63218761 A	12-09-1988
		US 4929665 A	29-05-1990

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 5/22	C E R 1 0 1	C 0 8 J 5/22	C E R 1 0 1
// C 0 8 L 27:22		C 0 8 L 27:22	
C 0 7 B 61/00		C 0 7 B 61/00	C
C 2 5 B 13/08	3 0 2	C 2 5 B 13/08	3 0 2
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, U S			